

?S PN=JP 2001019989
S3 1 PN=JP 2001019989
?T /5

3/5/1
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013607594 **Image available**
WPI Acc No: 2001-091802/200110
XRAM Acc No: C01-027149

Refrigerating machine oil composition for use for carbon dioxide
refrigerants, comprises a basic oil consisting of an oxygenic organic
compound

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK)

Inventor: TAZAKI T

Number of Countries: 023 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200102521	A1	20010111	WO 2000JP4143	A	20000623	200110 B
JP 2001019989	A	20010123	JP 99191189	A	19990706	200120

Priority Applications (No Type Date): JP 99191189 A 19990706

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200102521 A1 J 43 C10M-171/02

Designated States (National): CA CN KR US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

JP 2001019989 A 15 C10M-109/00

Abstract (Basic): WO 200102521 A1

NOVELTY - A refrigerating machine oil composition comprises a basic
oil consisting of an oxygenic organic compound and is for use for
carbon dioxide refrigerants.

DETAILED DESCRIPTION - The basic oil has a dynamic viscosity at 100
degreesC of 5 - 5 mm²/s, a viscosity index of 60 or higher, and a water
content of 300 ppm or lower (preferred 250 ppm or lower).

USE - The oil composition is for use for car air conditioners,
refrigerators, freezers, air conditioners, heat pumps, etc.

ADVANTAGE - The oil composition has excellent stability in a
critical CO₂ atmosphere and excellent anti-corrosion effects, and
exhibits no deterioration.

pp; 43 DwgNo 0/2

Title Terms: REFRIGERATE; MACHINE; OIL; COMPOSITION; CARBON; REFRIGERATE;
COMPRISE; BASIC; OIL; CONSIST; ORGANIC; COMPOUND

Derwent Class: H08; J07

International Patent Class (Main): C10M-109/00; C10M-171/02

International Patent Class (Additional): C10M-107/20; C10M-107/24;

C10M-107/34; C10M-129/18; C10N-020-00; C10N-020-02; C10N-030-00;

C10N-030-02; C10N-030-04; C10N-030-08; C10N-030-12; C10N-030-14;

C10N-040-30

File Segment: CPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19989

(P 2 0 0 1 - 1 9 9 8 9 A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

		F I	テーマコード (参考)
(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	C10M109/00	4H104
	C10M109/00	107/24	
	107/24	107/34	
	107/34	129/18	
	129/18		
// C10N 20:02			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-191189

(22) 出願日 平成11年7月6日 (1999.7.6)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 田崎 稔典

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(74) 代理人 100081765

弁理士 東平 正道

Fターム (参考) 4H104 BB09C BB33A BB34A BB37A

BB44A BB47A CB02A CB14A

EA02A EA21A LA04 LA06

PA20

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物

(57) 【要約】

【課題】 二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いた冷凍機に使用しても、冷凍機油自身の変質を抑制すると共に、金属腐食及び銅メッキ現象の発生を防止し、安定使用が可能な冷凍機油組成物を提供する。

【解決手段】 含酸素有機化合物を主成分とし、100℃における動粘度が5～50mm²/s、粘度指数が60以上であって、水分含有量が300ppm以下である基油からなる二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含酸素有機化合物を主成分とし、100℃における動粘度が5～50mm²/s、粘度指数が60以上であって、水分含有量が300ppm以下である基油からなる二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項2】 水分含有量が250ppm以下である請求項1に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項3】 含酸素有機化合物がポリオキシアルキレ

$$R^1 - \{ (OR^2) \}_n - OR^3 \} \quad \dots (I)$$

(式中、R¹ は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、R² は炭素数2～4のアルキレン基、R³ は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、nは1～6の整数、mはm×nの平均値が6～80となる数を示す。)

【化1】



(式中、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっているとしてもよく、R¹⁹は炭素数1～10の二価の炭化水素基、R²⁰は炭素数1～20の炭化水素基、kはその平均値が0～10の数を示し、R¹⁶～R²⁰は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっているとしてもよく、またR¹⁹Oが複数ある場合には、複数のR¹⁹Oは同一でも異なっているともよい。)

【請求項5】 ポリエステルが多価アルコールエステル又は多価カルボン酸エステルである請求項3又は4に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項6】 酸捕捉剤を含有する請求項1～5のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項7】 酸捕捉剤がフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、α-オレフィンオキサイドから選ばれた1種又は2種以上である請求項6に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二酸化炭素(CO₂)冷媒を使用する冷凍機油組成物に関する。この冷凍機油組成物は、二酸化炭素冷媒を使用する圧縮式冷凍機、具体的にはカーエアコン、冷蔵庫、冷凍庫、空調器、ヒートポンプ等の冷凍、冷暖房設備に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 一般に、冷凍機、例えば圧縮機、凝縮

ングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエステル、炭酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の化合物である請求項1又は2に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【請求項4】 ポリオキシアルキレングリコールが一般式(I)、ポリビニルエーテルが一般式(V)で表される化合物である請求項3に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

... (I)

10 器、膨張弁、蒸発器からなる圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルは、冷媒と潤滑油との混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機には、冷媒として、従来ジクロロジフルオロメタン(R-12)やクロロジフルオロメタン(R-22)等のクロロフルオロカーボンが用いられており、また、それと併用する多数の潤滑油が製造され使用されてきた。しかるに、従来冷媒として使用されてきたこれらのフロン化合物は、大気中に放出されたときに、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなどの環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその使用に対する規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R-134a)で代表されるハイドロフルオロカーボンやフルオロカーボンなどが注目されるようになってきた。このハイドロフルオロカーボン等は、オゾン層を破壊するおそれがないが、大気中での寿命が長い地球温暖化への影響が懸念され、近年このような問題のない自然系冷媒の使用が考えられてきた。

【0003】 一方で、二酸化炭素は環境に対して無害であり、人に対する安全性という観点では優れたものであり、更に、いたる場所で簡単に入手可能、回収不要で非常に安価であるなどの利点を有しており、従来から冷凍機などの冷媒として通常使用されてきたものである。しかしながら、このような二酸化炭素を冷媒として使用すると、R-134aなどを用いた系に比べ吐出圧が高く、かつ高温になり、冷凍機油が超臨界状態の二酸化炭素に晒される。そのため、従来一般的に使用されている潤滑油で潤滑すると潤滑油が変質し、装置の腐食や銅メッキ現象を引き起こして長期の安定使用ができなくなる等予想外の問題が生じていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記観点からなされたもので、二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いた冷凍機に使用しても、冷凍機油自身の変質を抑制できると共に、金属腐食や銅メッキ現象の発生を防止し、安定使用が可能な冷凍機油組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、特定の基油を用いその水分含有量を一定量

以下にした組成物及び、そのような組成物に特定の添加剤を配合した組成物を用いることにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

【0006】〔1〕 含酸素有機化合物を主成分とし、100℃における動粘度が5～50mm²/s、粘度指数が60以上であって、水分含有量が300ppm以下である基油からなる二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

〔2〕 水分含有量が250ppm以下である上記

〔1〕に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【0007】〔3〕 含酸素有機化合物がポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエステル、炭酸エステルから選ばれた1種又は2種以上の化合物である上記〔1〕又は〔2〕に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

〔4〕 ポリオキシアルキレングリコールが一般式(I)、ポリビニルエーテルが一般式(V)で表される化合物である上記〔3〕に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

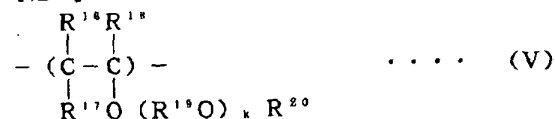
【0008】

$R^1 - \{ (OR^2) \}_n - OR^3 \} \dots (I)$

(式中、R¹は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、R²は炭素数2～4のアルキレン基、R³は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、nは1～6の整数、mはm×nの平均値が6～80となる数を示す。)

【0009】

〔化2〕



【0010】(式中、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なっても異なっていないてもよく、R¹⁹は炭素数1～10の二価の炭化水素基、R²⁰は炭素数1～20の炭化水素基、kはその平均値が0～10の数を示し、R¹⁶～R²⁰は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっていないてもよく、またR¹⁹Oが複数ある場合には、複数のR¹⁹Oは同一でも異なっていないてもよい。)

〔5〕 ポリエステルが多価アルコールエステル又は多価カルボン酸エステルである上記〔3〕又は〔4〕に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【0011】〔6〕 酸捕捉剤を含有する上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

〔7〕 酸捕捉剤がフェニルグリシジルエーテル、アル

キルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、α-オレフィンオキサイドから選ばれた1種又は2種以上である上記〔6〕に記載の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。本発明においては、含酸素有機化合物を主成分とし、水分含有量が300ppm以下、好ましくは250ppm以下、さらに好ましくは200ppm以下である基油を用いる。ここで、水分含有量が300ppmを超えるものであれば、冷凍機油中の酸性成分を増加させ冷凍機油の変質を促進し、更に、金属を腐食させ又は、銅メッキ現象を引き起こして冷凍装置の正常運転を妨げる可能性がある。このような低水分の含酸素有機化合物を得るには、後述の含酸素有機化合物を、真空加熱処理やシリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト等と接触処理するとよい。特に好ましくは、粒径0.1～10nm、好ましくは0.2～5nmのゼオライト(天然ゼオライトあるいはモレキュラーシーブス3A、4A、5A、13X等の合成ゼオライト)と接触処理すればよい。また、必要に応じて接触処理に際して10～50KHzの超音波を照射すると脱水効率が向上する場合がある。

【0013】次に、本発明の含酸素有機化合物を主成分とする基油は、100℃における動粘度が5～50mm²/s、好ましくは7～30mm²/s、特に好ましくは7～20mm²/sのものである。動粘度が5mm²/s未満のものでは潤滑性が不十分になることがあり、一方動粘度が50mm²/sを超えると動力損失により冷凍装置の運転の実用性が損なわれることがある。また、含酸素有機化合物を主成分とする基油の粘度指数は60以上、さらには70以上、特に80以上であるものである。粘度指数が60未満のものであると、高温において実質的な動粘度が低下し、前記した潤滑性を満たされない場合がある。

【0014】本発明に用いる含酸素有機化合物は、好ましくは分子中に酸素原子を2個以上有する化合物であり、具体的にはポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリエステル、炭酸エステル及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらは、二酸化炭素冷媒と適度に溶解し良好な潤滑状態を保つ性質を有する。以下これらを順次説明する。

【0015】(A-1) ポリオキシアルキレングリコールポリオキシアルキレングリコールとしては、例えば一般式(I)

$R^1 - \{ (OR^2) \}_n - OR^3 \} \dots (I)$

(式中、R¹は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、R²は炭素数2～4のアルキレン基、R³は水素原子、炭素数1～1

10

20

30

40

50

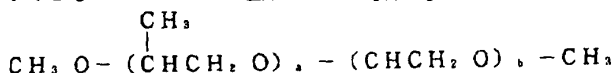
0のアルキル基又は炭素数2~10のアシル基、nは1~6の整数、mは $m \times n$ の平均値が6~80となる数を示す。)で表される化合物が挙げられる。

【0016】上記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、層分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。

【0017】また、 R^1 、 R^2 における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1~9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、層分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は2~6である。

【0018】 R^1 及び R^2 が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、 R^1 と R^2 は同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。さらにnが2以上の場合は、1分子中の複数の R^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。 R^1 が結合部位2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものであってもよいし、環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。また、結合部位3~6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール；1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。

【0019】この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、層分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は2~6である。本発明においては、上記 R^1 及び R^2 は少なくとも一つがアルキル基、



【0027】(式中、a及びbは、それぞれ1以上で、かつそれらの合計が6~80となる数を示す。)で表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテルが経済性及び効果の点で好適であ

特に炭素数1~3のアルキル基であることが好ましく、とりわけメチル基であることが粘度特性の点から好ましい。更には、上記と同様の理由から R^1 及び R^2 の両方がアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。

【0020】前記一般式(1)中の R^2 は炭素数2~4のアルキレン基であり、繰返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が挙げられる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2種以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよい。とりわけ、オキシエチレン基(EO)とオキシプロピレン基(PO)を含む共重合体が好ましく、このような場合、焼付荷重、粘度特性の点からEO/(PO+EO)の値が0.1~0.8の範囲にあることが好ましく、また、吸湿性の点からはEO/(PO+EO)の値が0.3~0.6の範囲にあることが好ましい。

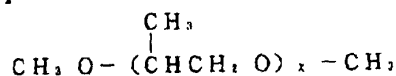
【0021】前記一般式(1)中のnは1~6の整数で、 R^1 の結合部位の数に応じて定められる。例えば R^1 がアルキル基やアシル基の場合、nは1であり、 R^1 が結合部位2, 3, 4, 5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、nはそれぞれ2, 3, 4, 5及び6となる。また、mは $m \times n$ の平均値が6~80となる数であり、 $m \times n$ の平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない。

【0022】前記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、50モル%以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が50モル%を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下するので好ましくない。

【0023】このようなポリアルキレングリコールとしては、一般式

【0024】

【化3】



【0025】(式中、xは6~80の数を示す。)で表されるポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、一般式

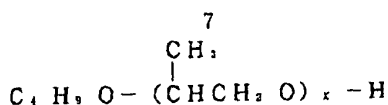
【0026】

【化4】

り、また一般式

【0028】

【化5】

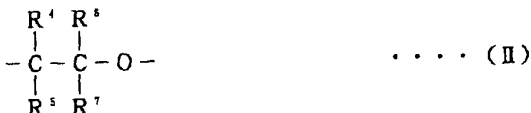


【0029】(式中、xは6～80の数を示す。)で表されるポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性等の点で好適である。なお、上記一般式(I)で表されるポリアルキレングリコールについては、特開平2-305893号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用することができる。

【0030】本発明においては、上記ポリオキシアルキレングリコールとして、一般式(II)

【0031】

【化6】



【0032】[R⁴～R⁷はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基または一般式(III)]

【0033】

【化7】



【0034】(R⁸及びR⁹はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基又は炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示し、R¹⁰は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコキシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示し、nは0～20の整数、R¹¹は炭素数1～10の一価の炭化水素を示す。)で表される基であり、R⁴～R⁷の少なくとも1つが一般式(III)で表される基である]で表される構成単位を少なくとも1個有するポリオキシアルキレングリコール誘導体を使用することができる。ここで、式中R⁴～R⁷はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基または上記一般式(III)で表わされるものであるが、炭素数1～10の一価の炭化水素基としては、炭素数6以下の一価の炭化水素基を好ましく使用でき、特に炭素数3以下のアルキル基が最適である。

【0035】また一般式(III)において、R⁸およびR⁹はそれぞれ水素、炭素数1～10の一価の炭化水素基または炭素数2～20のアルコキシアルキル基を示すが、これらの中で炭素数3以下のアルキル基または炭素数6以下のアルコキシアルキル基が好ましい。R¹⁰は炭素数2～5のアルキレン基、アルキル基を置換基として有する総炭素数2～5の置換アルキレン基又はアルコ

キシアルキル基を置換基として有する総炭素数4～10の置換アルキレン基を示すが、好ましくは炭素数6以下のエチレン基及び置換エチレン基である。

【0036】R¹¹は炭素数1～10の一価の炭化水素基を示すが、これらの中で炭素数6以下の炭化水素基が好ましく、炭素数3以下の炭化水素基が特に好ましい。なお、前述の一般式(II)におけるR⁴～R⁷のうち少なくとも1つは、一般式(III)で表される基である。特に、R⁴、R⁶のいずれか一つが一般式(III)の基であって、R⁴、R⁶の残りの一つ及びR⁵、R⁷がそれぞれ水素または炭素1～10の一価の炭化水素基であるのが好ましい。

【0037】上記ポリオキシアルキレングリコール誘導体は、前記一般式(II)で表される構成単位を少なくとも1つ含有するものであるが、より詳しくはこの一般式(II)の構成単位からなる単独重合体、一般式(II)に含まれる2つ以上の異なる構成単位からなる共重合体、及び一般式(II)の構成単位と他の構成単位、例えば一般式(IV)

【0038】

【化8】



【0039】[R¹²～R¹⁵はそれぞれ水素又は炭素数1～3のアルキル基を示す。]で表される構成単位からなる共重合体の三種類に大別することができる。上記単独重合体の好適例は、一般式(II)で表される構成単位Aを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。

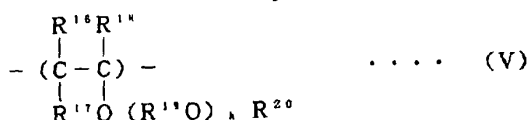
【0040】一方、共重合体の好適例は、一般式(II)で表される二種類の構成単位A、Bをそれぞれ1～200個有するか、あるいは一般式(II)で表される構成単位Aを1～200個と一般式(III)で表される構成単位Cを1～200個有するとともに、末端基がそれぞれ水酸基、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基あるいはアリーロキシ基からなるものをあげることができる。これらの共重合体は、構成単位Aと構成単位B(あるいは構成単位C)との交互重合、ランダム共重合、ブロック共重合体あるいは構成単位Aの主鎖に構成単位Bがグラフト結合したグラフト共重合体など様々なものがある。

【0041】(A-2)ポリビニルエーテル

(A)成分である基油として用いられるポリビニルエーテルとしては、例えば一般式(V)

【0042】

【化9】



【0043】(式中、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なっても異なっていないてもよく、 R^{19} は炭素数1～10の二価の炭化水素基、 R^{20} は炭素数1～20の炭化水素基、 k はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{16} \sim R^{20}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっているてもよく、また $R^{19}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{19}O$ は同一でも異なっているてもよい。)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が挙げられる。

【0044】また、上記一般式(V)で表される構成単位と、一般式(VI)



【0046】(式中、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なっているてもよく、また $R^{21} \sim R^{24}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっているてもよい。)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。

【0047】上記一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なっているてもよい。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を示す。なお、これらの R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} としては、特に水素原子が好ましい。

【0048】一方、一般式(V)中の R^{19} は、炭素数1～10、好ましくは2～10の二価の炭化水素基を示すが、ここで炭素数1～10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1，2-プロピレン基；2-フェニル-1，2-ブ

ロビレン基；1，3-プロピレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などがある。これらの中で炭素数2から4の脂肪族基が特に好ましい。

【0049】なお、一般式(V)における k は $R^{19}O$ の繰返し数を示し、その平均値が0～10、好ましくは0～5の範囲の数である。 $R^{19}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{19}O$ は同一でも異なっているてもよい。さらに、一般式(V)における R^{20} は炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを示す。

【0050】なお、該 $R^{16} \sim R^{20}$ は構成単位毎に同一であっても異なっているてもよい。上記一般式(V)で表されるポリビニルエーテル系化合物(1)は、その炭素/酸素モル比が4.2～7.0の範囲にあるものが好ましい。このモル比が4.2未満では、吸湿性が高く、また7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

【0051】上記一般式(VI)において、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらはたがいにより異なっているてもよい。ここで、炭素数1～20の炭化水素基としては、上記一般式(V)における R^{20} の説明において例示したものと同一ものを挙げるができる。なお、 $R^{21} \sim R^{24}$ は構成単位毎に同一であってもそれぞれ異なっているても

よい。

【0052】該一般式(V)で表される構成単位と一般式(VI)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物(2)は、その炭素/酸素モル比が4.2~7.0の範囲にあるものが好ましく用いられる。このモル比が4.2未満では、吸湿性が高く、7.0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

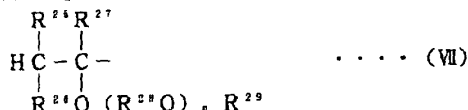
【0053】さらに本発明においては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)と上記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物も使用することができる。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物(1)及び

(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマーの重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。

【0054】本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式(VII)又は(VIII)

【0055】

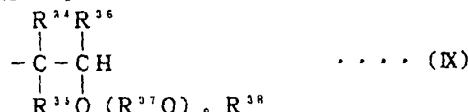
【化11】



【0056】(式中、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は、それぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} はたがいにより同一でも異なってもよい、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はたがいにより同一でも異なってもよい。 R^{28} は炭素数1~10の二価の炭化水素基、 R^{29} は炭素数1~20の炭化水素基、 p はその平均値が0~10の数を示し、 $R^{28}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{28}O$ は同一でも異なってもよい。)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)又は(X)

【0057】

【化12】



【0058】(式中、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} はたがいにより同一でも異なってもよい、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 及び R^{42} はたがいにより同一でも異なってもよい。 R^{37} は炭素数1~10の二価の炭化水素基、 R^{38} は炭素数1~20の炭化水素基、 q はその平均値が0~10の数を示し、 $R^{37}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{37}O$ は同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式(VII)又は(VIII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)

【0059】

【化13】



20 【0060】(式中、 R^{43} 、 R^{44} 及び R^{45} は、それぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらはたがいにより同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するものが好ましい。このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明においては好適である。

(1) その一つの末端が一般式(VII)又は(VIII)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)又は(X)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0~4の数、 R^{19} が炭素数2~4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1~20の炭化水素基であるもの。

(2) 一般式(V)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(IX)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0~4の数、 R^{19} が炭素数2~4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1~20の炭化水素基であるもの。

(3) その一つの末端が一般式(VII)又は(VIII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0~4の数、 R^{19} が炭素数2~4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1~20の炭化水素基であるもの。

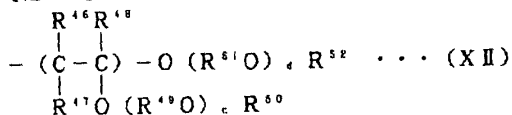
(4) 一般式(V)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(X)で表される構造を有し、一般式(V)における R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} が共に水素原子、 k が0~4の数、 R^{19} が炭素数2~4の二価の炭化水素基及び R^{20} が炭素数1~20の二価の炭化水素

基及びR²⁰が炭素数1~20の炭化水素基であるもの。

【0061】また本発明においては、前記一般式(V)で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(XI)

【0062】

【化14】



【0063】(式中、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸は、それぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、R¹⁹及びR²⁰はそれぞれ炭素数2~10の二価の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、R¹⁹及びR²⁰はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、c及びdはそれぞれその平均値が0~10の数を示し、それらは互いに同一であっても異なってもよく、また複数のR¹⁸Oがある場合には複数のR¹⁹Oは同一であっても異なってもよいし、複数のR¹⁹Oがある場合には複数のR²⁰Oは同一であっても異なってもよい。)で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、一般式(XIII)又は(XIV)

【0064】

【化15】



【0065】(式中、R²¹は炭素数1~8の炭化水素基を示す。)で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が300~5,000であって、片末端が一般式(XV)又は(XVI)

【0066】

【化16】



【0067】(式中、R²³は炭素数1~3のアルキル基、R²⁴は炭素数1~8の炭化水素基を示す。)で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使

用することができる。なお、上記のポリビニルエーテルについては、特開平6-128578号公報又は特願平5-125649号、特願平5-125650号、特願平5-303736号各明細書のそれぞれに詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。

【0068】(A-3)ポリエステル本発明の(A)成分に用いるポリエステルとしては、①多価アルコールエステル及び、②多価カルボン酸エステルを挙げることができる。

10 ①多価アルコールエステル

多価アルコールエステルは、多価アルコールと1価のカルボン酸とのエステルであり、多価アルコールと1価のカルボン酸及び多価カルボン酸との混合脂肪酸からなるコンプレックスエステルも含まれる。

【0069】多価アルコールエステルの具体例として、脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸とのエステルを挙げることができる。そのエステルを形成する脂肪族多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチレングリコール、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトールなどを挙げることができる。

【0070】脂肪酸としては、炭素数3~12のものを使用することができ、好ましい脂肪酸としてプロピオン酸、酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、イソ吉草酸、ネオペンタン酸、2-メチル酪酸、2-エチル酪酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸を挙げることができる。なお、脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸との部分エステルも使用できる。

【0071】これらの脂肪族多価アルコールと直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸とのエステルとして、特に好ましくはペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールと炭素数5~12、更に好ましくは炭素数5~9の脂肪酸、例えば吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸などとのエステルを挙げることができる。

【0072】また、脂肪族多価アルコールと炭素数3~9の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪酸との部分エステルと、脂肪族二塩基酸又は芳香族二塩基酸とのコンプレックスエステルをも使用することができる。このコンプレックスエステルにおいては、好ましくは炭素数5~7のも

の、更に好ましくは炭素数5と6の脂肪酸を使用するとよい。このような脂肪酸としては、吉草酸、ヘキサ酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、2-エチル酪酸又はその混合物が使用され、炭素数5のものと炭素数6のものを重量比で10:90~90:10の割合で混合した脂肪酸を好適に使用することができる。この脂肪酸とともに多価アルコールとのエステル化に使用される脂肪族二塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、ドコサン二酸を挙げることができ、芳香族二塩基酸としてフタル酸、イソフタル酸を挙げることができる。コンプレックスエステルを調製するためのエステル化反応は、まず多価アルコールと二塩基酸とを所定の割合で反応させて部分エステル化し、次いでその部分エステルと脂肪酸とを反応させてもよいし、また二塩基酸と脂肪酸の反応順序を逆にしてもよく、また二塩基酸と脂肪酸を混合してエステル化に供してもよい。

【0073】さらに、下記一般式(XVII)

【0074】

【化17】



【0075】(式中、 $R^{56} \sim R^{58}$ は炭素数1~13のアルキル基で、炭素数4以上のものは全て1個以上の枝かけを有し、 $R^{56} \sim R^{58}$ の合計炭素数は3~23である。)で表される酸フルオリドと多価アルコールを反応させて得られる多価アルコールエステルも飽和吸湿が低く好適に使用できる(特開平9-157219)。

②多価カルボン酸エステル

多価カルボン酸エステルは、多価カルボン酸と1価のアルコール若しくは、その誘導体(1価のアルコール類)とのエステルであり、多価カルボン酸と1価のアルコール類及び多価アルコールとの混合アルコールによるコンプレックスエステルも含まれる。このような多価カルボン酸エステルには脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸エステル、又は脂環式多価カルボン酸エステルがある。

【0076】脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸エステルとして、脂肪族又は芳香族のジカルボン酸のジアルキルエステル(炭素数16~22)を挙げることができる。ここで用いる脂肪族ジカルボン酸として、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、ドコサン二酸を挙げることができ、芳香族ジカルボン酸として、フタル酸、イソフタル酸を挙げることができる。一方、アルコール成分としては、炭素数5~8のアルコールであり、例えばアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコー

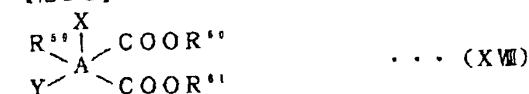
ル、オクチルアルコールを挙げることができる。好ましいエステルとしては、ジオクチルアジペート、ジイソヘプチルアジペート、ジヘキシルセバケート、コハク酸ジヘプチル、ジオクチルフタレート、ジイソヘプチルフタレート、ジイソアミルフタレートを挙げることができる。

【0077】また、脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸エステルとして、3価以上の多価カルボン酸エステルを挙げることができる。3価以上の多価カルボン酸エステルを構成する多価カルボン酸として、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。アルコールとして炭素数3~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有する1価アルコール、又は $H-(R'O)$ 、 $-R$ (式中、 R' は炭素数2~8のアルキレン基、 R は炭素数1~10のアルキル基、 n は1~10の整数)で表されるポリアルキレングリコールのモノアルコール体をあげることができる。上記の多価カルボン酸とアルコールをエステル化反応させて得られる多価カルボン酸エステル、又は上記多価カルボン酸及びアルコールに更にエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコールを加えエステル化反応させて得られるコンプレックスエステルを使用することができる。

【0078】次に、脂環式多価カルボン酸エステルとして下記一般式(XVIII)

【0079】

【化18】



【0080】(式中、 A はシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を示す。 R^{60} は水素原子又はメチル基を示す。 X は水素原子又は $COOR^{62}$ を示す。 Y は水素原子又は $COOR^{63}$ を示す。 $R^{60} \sim R^{61}$ はそれぞれ炭素数3~18のアルキル基又は炭素数3~10のシクロアルキル基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。)で表される多価カルボン酸エステルを挙げることができる。このエステルは、所定の酸成分とアルコール成分を常法に従って、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱攪拌しながらエステル化することにより調製される。

【0081】該酸成分としては、シクロアルカンポリカルボン酸又はシクロアルケンポリカルボン酸及びそれらの酸無水物を挙げることができ、一種もしくは二種以上の化合物を混合して使用することができる。具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-

メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントリカルボン酸及びそれらの酸無水物が例示され、中でも1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びそれらの酸無水物が好ましい。

【0082】上記アルコール成分としては、炭素数3~18の直鎖状もしくは分岐鎖状の脂肪族アルコール又は炭素数3~10の脂環式アルコールを挙げることができる。具体的な直鎖状脂肪族アルコールとしては、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール等を例示できる。

【0083】また、具体的な分岐鎖状脂肪族アルコールとしては、イソプロパノール、イソブタノール、sec-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、2-メチルヘキサノール、2-メチルヘプタノール、イソヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、イソオクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、イソデカノール、イソウンデカノール、イソトリデカノール、イソテトラデカノール、イソヘキサデカノール、イソオクタデカノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール等を例示できる。

【0084】更に、脂環式アルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等を例示できる。上記の多価カルボン酸とアルコールから得られる脂環式多価カルボン酸エステルの中でも、特に、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸(2-エチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキ

セン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントリカルボン酸テトラ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を好適に挙げることができる。

【0085】上記の脂環式多価カルボン酸エステルには、体積固有抵抗、粘度等の物性バランスを改良するために、それ以外のエステル(以下、併用エステルという)を混合することができる。併用エステルとしては、アジピン酸エステル、アゼラインエステル、セバシン酸エステル、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、多価アルコールエステルを挙げることができる。該多価アルコールエステルの多価アルコール成分として、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどを挙げることができ、酸成分として、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソバレリン酸、ピバリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、2-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸等を挙げることができる。

【0086】なお上記①及び②に記載したもの以外に、1価アルコールのアルキレンオキシド付加物をアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ドコサン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、又はフタル酸等の芳香族ジカルボン酸によりエステル化して得られるジエステルを挙げることができる。また、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのアルキレンオキシドの1~10モル付加物を炭素数3~12の脂肪酸、例えばプロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、イソデカン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-ブチルオクタン酸等によりエステル化して得られるエステルを挙げることができる。

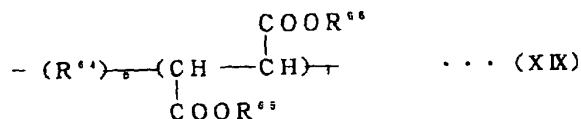
③その他のポリエステル

その他のポリエステルとしては、フマル酸エステルオリゴマーやヒドロキシピバリン酸エステルが挙げられる。

【0087】フマル酸エステルオリゴマーは、フマル酸エステルの単独重合体またはフマル酸エステルと不飽和脂肪族炭化水素との共重合体であり、下記式(XIX)

【0088】

【化19】

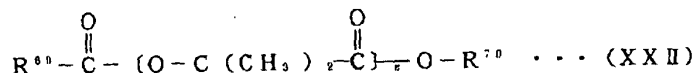
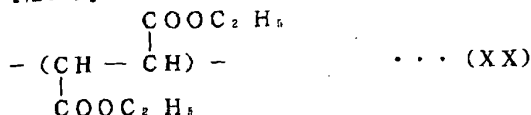


【0089】(式中、 R^{64} はアルキレン基、置換アルキレン基又はアルキレンオキサイド基、 R^{65} 、 R^{66} は炭素数1~9のアルキル基、アリル基又は末端置換もしくは未置換ポリアルキレンオキサイド基を示し、それらはたがいに同一でもよく異なってもよい。eは0以上、fは1以上の整数を示し、 R^{70} は全体の50モル%以下である。)で表される。具体的には、ジエチルフマレートのエステルオリゴマー、ジブチルフマレートのエステルオリゴマー等を挙げることができる。

【0090】なお、上記式(XIX)における両末端は重合反応に際して使用される重合開始残基であり、記載を省略した。また、下記構造式(XX)

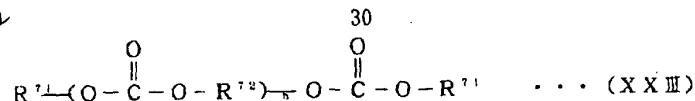
【0091】

【化20】



【0096】(式中、 R^{69} 及び R^{70} は炭素数2~10のアルキル基、gは1~5の整数を示す。)で表されるものを挙げることができる。

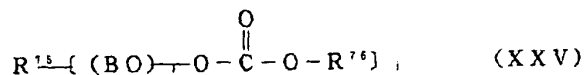
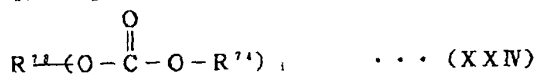
(A-4) 炭酸エステル



【0098】(式中、 R^{71} は炭素数2~10のアルキル基、 R^{72} は炭素数2~10のアルキレン基又はシクロアルキレン基、hは1~4の整数を示す。)で表される化合物、又は下記一般式(XXIV)

【0099】

【化24】

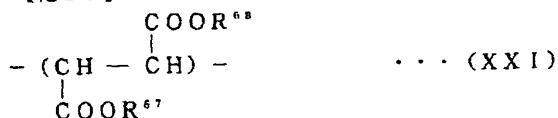


【0103】(式中、 R^{75} は炭素数1~10のアルキル基、 R^{76} は炭素数2~10のアルキル基を示し、jは2~10の整数、lは2~100の整数を示し、-BO-は-CH₂-CH(CH₃)-O-、又は-CH₂-CH₂-O-を示す。)で表される化合物も使用できる。

【0092】で表される構造単位を1~50モル%及び下記一般式(XXI)

【0093】

【化21】



【0094】(式中、 R^{67} 及び R^{68} はそれぞれ炭素数3~8のアルキル基を示し、それらは同一でも異なってもよい。)で表される構造単位を50~99モル%含むフマル酸アルキルエステル共重合体を挙げることができる。ヒドロキシビバリン酸エステルとしては、一般式(XXII)

【0095】

【化22】

炭酸エステルとしては、下記一般式(XXIII)

【0097】

【化23】

【0100】(式中、 R^{73} は炭素数2~6の水酸基を有する多価アルコール残基、 R^{74} は炭素数2~10のアルキル基、iは2~6の整数を示す。)で表される化合物を挙げることができる。上記の炭酸エステルは、ジメチルカーボネートとアルコール類を塩基性触媒の存在下でのエステル交換反応により調製される。

【0101】また、下記一般式(XXV)

【0102】

【化25】

この炭酸エステルは、例えば炭酸とアルキレンオキシドとを反応させて得られるものであるが、そのアルキレンオキシドの付加形態は、エチレンオキシド単独又はプロピレンオキシド単独でもよく、混合体でもよい。

【0104】上記(A-1)~(A-4)の含酸素有化

合物の中で、安定性の点で (A-1) 及び (A-2) が特に好ましい。また、(A-1) ~ (A-4) に記載した含酸素有機化合物は、(A-1) 等同種の化合物を一種又は 2 種以上混合して使用してもよいし、(A-1) と (A-2) 等異種の含酸素有機化合物を混合して使用してもよい。

【0105】本発明の冷凍機油組成物は、(A-1) ~ (A-4) の化合物を主成分とすればよく、少量の上記以外の化合物、例えば、鉱油、ポリ- α -オレフィン等の炭化水素やモノエステル等を含んでいても良い。次に本発明の冷凍機油組成物には酸捕捉剤を配合することが好ましい。規制された水分の含酸素有機化合物において酸捕捉剤を配合すると一層冷凍機油の変質、金属の腐食等を抑制する効果を発揮する。

【0106】本発明に用いる酸捕捉剤は、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、 α -オレフィンオキサイド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物を挙げることができる。中でも相溶性の点でフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキレングリコールグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドが好ましい。

【0107】このアルキルグリシジルエーテルのアルキル基、及びアルキレングリコールグリシジルエーテルのアルキレン基は、分岐を有していてもよく、炭素数は通常 3 ~ 30、好ましくは 4 ~ 24、特に 6 ~ 16 のものである。また、 α -オレフィンオキサイドは全炭素数が一般に 4 ~ 30、好ましくは 4 ~ 24、特に 6 ~ 16 のものを使用する。

【0108】本発明においては、上記酸捕捉剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その配合量は、基油に対して、0.005 ~ 5 重量%の範囲が好ましい。この量が 0.005 重量%未満ではこれを配合した効果が発揮でないおそがあり、また 5 重量%を超えるとスラッジ発生要因となるおそがある。

【0109】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばトリクレジルホスフェート (TCP) などのリン酸エステルやトリスノニルフェニルホスファイト、ジオレイルハイドロゲンホスファイトなどの亜リン酸エステルなどの極圧剤、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール、N-[N, N'-ジアルキル (炭素数 3 ~ 12 のアルキル基) アミノメチル] トルトリアゾールなどの銅不活性化剤、シリコン油やフッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。更に、耐荷重添加剤、塩素補足剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、防錆剤、腐食防

止剤、流動点降下剤等を所望に応じて添加することができる。これらの添加剤は通常、本発明の組成物中に 0.01 ~ 10 重量%含有される。

【0110】本発明においては、二酸化炭素冷媒とは二酸化炭素を主成分とするものであればよく、これに、プロパン、イソブタン等の炭化水素冷媒、アンモニア系冷媒、1, 1, 1, 2-テトラフルオロカーボン (R-134a) で代表されるハイドロフルオロカーボン、フルオロカーボン等のフロン系冷媒等を含む冷媒であってもよい。これらの場合でも、二酸化炭素を主成分とする限り本発明の効果を発揮する。

【0111】本発明の冷凍機油組成物を使用する冷凍機の潤滑方法において、前記二酸化炭素冷媒と冷凍機油組成物の使用量については、冷媒/冷凍機油組成物の重量比で 99/1 ~ 10/90 の範囲にあることが好ましい。冷媒の量が上記範囲より少ない場合は冷凍能力の低下が見られ、また上記範囲よりも多い場合は潤滑性能が低下し好ましくない。このような観点から、冷媒/冷凍機油組成物の重量比は、95/5 ~ 30/70 の範囲にあることが更に好ましい。

【0112】本発明の冷凍機油組成物は、種々の冷凍機に使用可能であるが、特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。例えば、本発明の冷凍機油組成物は、例えば添付図 1 ~ 3 の各々で示されるような油分離器及び/又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルに適用する場合にもその効果を有効に奏する。通常、圧縮式冷凍サイクルは、圧縮機-凝縮機-膨張弁-蒸発器からなる。また、冷凍機用の潤滑油は、一般に、冷凍機に使用される冷媒と相溶性が良好なものが使用される。しかし、上記の冷凍サイクルで二酸化炭素を主成分とする冷媒を用いたときに、冷凍機を一般に使用されている冷凍機油で潤滑すると、耐摩耗性が不十分であったり、安定性が不足して長期安定使用ができなかった。特に、電気冷蔵庫や小型エアコンディショナーなどの冷凍サイクルのように、膨張弁としてキャピラリーチューブを使用する場合にこの傾向が著しい。本発明の冷凍機油は、油分離器及び/又はホットガスラインを有する圧縮式冷凍サイクルを二酸化炭素を主成分とする冷媒を使用して運転する場合にも、冷凍機油組成物として有効である。

【0113】

【実施例】本発明について、更に、実施例を用いて詳細に説明する。

【実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 9】表 1 に示す含酸素有機化合物を試料として、二酸化炭素冷媒下の安定性実験及び、安定性実験による全酸価の増加量の測定を行った。いずれの試料にも酸捕捉剤 α -オレフィンオキサイドを 1.2 重量%配合して行った。実験の結果を表 2 に示した。

【0114】ここで、表 1 の試料 No が XVII, XVIII のボ

リプロビレングリコールポリカーボネイトは、特開平4-8725の実施例3及び、実施例2に記載されている方法によって得た化合物である。なお、安定性実験の実験方法は、以下の通りである。

〔安定性実験〕 内容積120mlのオートクレープに潤滑油サンプル40gと二酸化炭素冷媒ガス40g及び銅、アルミニウム、鉄の金属触媒を加え、系内の水分が

2000ppmになるように水を添加した。オートクレープを密閉し175℃、10日間保持後、潤滑油サンプルを分析した。実験中の系内の圧力は15MPaである。

【0115】

【表1】

No	試料の種類	100℃の粘度 (mm ² /s)	粘度指数	水分含量 (ppm)
I	PAG-A ¹	10.9	212	500
II	PAG-A ² の脱水物	—	—	150
III	PAG-A ² の加水物	—	—	3000
IV	PAG-B ³ の脱水物	20.5	218	220
V	PAG-B ³ の加水物	—	—	1900
VI	PAG-C ⁴ の脱水物	9.7	185	250
VII	PAG-C ⁴ の加水物	—	—	3500
VIII	PAG-D ⁵ の脱水物	14.7	94	170
IX	PAG-D ⁵ の加水物	—	—	2600
X	PVE ⁶ の脱水物	9.8	86	70
XI	PVE ⁶ の加水物	—	—	5000
XII	POE-A ⁷	14.7	94	550
XIII	POE-A ⁷ の脱水物	—	—	80
XIV	POE-A ⁷ の加水物	—	—	2200
XV	POE-B ⁸ の脱水物	9.1	92	240
XVI	POE-B ⁸ の加水物	—	—	2500
XVII	PC-A ⁹ の脱水物	13.0	120	200
XVIII	PC-B ⁹ の脱水物	10.2	118	150

表中の各試料は、エステル系α-オレフィンオキサイドが1、2重量%配合されている。

- *1 ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル
- *2 ポリオキシエチレングリコールジメチルエーテル (EO:PO (モル比)=2:8)
- *3 ポリオキシプロピレングリコールモノメチルエーテル
- *4 ポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル (EO:PO (モル比)=1:9)
- *5 ポリエチレングリコール/ポリイソブチルエーテル (9:1 (モル比)) 共重合体
- *6 ベンゼンスルホン酸/2-エチルヘキサン酸+3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸 (2:8 (モル比))
- *7 ベンゼンスルホン酸/3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸
- *8 ポリプロピレングリコールポリカーボネイト
- *9 ポリプロピレングリコールポリカーボネイト

【0116】

【表2】

	試験No.	安定性実験			全酸価増加量 (mg KOH/g)
		油の外観	析出物	金属腐蝕	
比較例 1	I	良好	なし	褐色点発生 (アルミ板)	0.05
実施例 1	II	良好	なし	変化なし	0.01
比較例 2	III	薄黄色	なし	褐色点発生 (アルミ板)	0.10
実施例 2	IV	良好	なし	変化なし	0.01
比較例 3	V	良好	なし	褐色点発生 (アルミ板)	0.12
実施例 3	VI	良好	なし	変化なし	0.02
比較例 4	VI	薄黄色	なし	銅メッキ (小)	0.16
実施例 4	VII	良好	なし	変化なし	0.02
比較例 5	IX	薄黄色	なし	褐色点発生 (アルミ板)	0.18
実施例 5	X	良好	なし	変化なし	0.01以下
比較例 6	XI	良好	なし	褐色点発生 (アルミ板)	0.08
比較例 7	XII	薄黄色	なし	褐色点発生 (アルミ板)	0.06
実施例 6	XIII	良好	なし	変化なし	0.03
比較例 8	XIV	淡黄褐色	有り	銅メッキ (中)	1.45
実施例 7	XV	良好	なし	変化なし	0.02
比較例 9	XVI	淡黄褐色	有り	銅メッキ (大)	2.37
実施例 8	XVII	良好	なし	変化なし	0.03
実施例 9	XVIII	良好	なし	変化なし	0.02

【0117】

【発明の効果】本発明の二酸化炭素冷媒用冷凍機油組成物は、超臨界状態の二酸化炭素雰囲気下で安定であり、全酸価の増加が小さく油の変質が認められない。また、金属の腐食、銅メッキ現象の発生を防止する効果が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の冷凍機油組成物を使用することができる圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図2】本発明の冷凍機油組成物を使用することができる圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

【図3】本発明の冷凍機油組成物を使用することができ

る圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

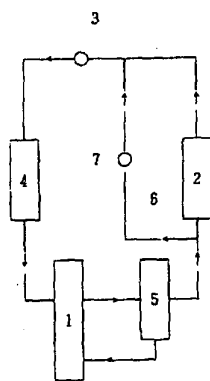
【図4】本発明の冷凍機油組成物を使用することができ

る圧縮式冷凍サイクルの一例を示す流れ図である。

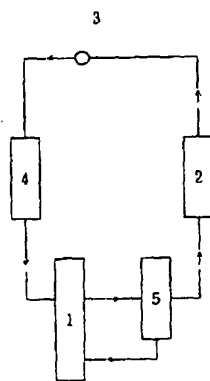
【符号の説明】

- 1：圧縮機
- 2：凝縮器
- 3：膨張弁
- 4：蒸発器
- 5：油分离器
- 6：ホットガスライン
- 7：ホットガスライン用弁

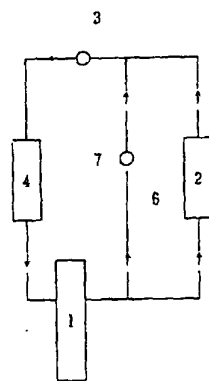
【図1】



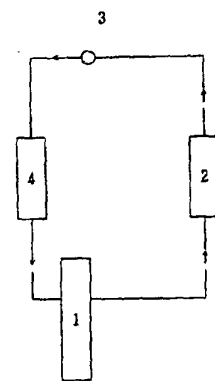
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

30:00

30:02

30:04

30:12

30:14

40:30